

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-152184

(P2016-152184A)

(43) 公開日 平成28年8月22日(2016.8.22)

|                                |                |             |
|--------------------------------|----------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                   | F I            | テーマコード (参考) |
| <b>H O 1 M 4/139 (2010.01)</b> | H O 1 M 4/139  | 5 H O 5 0   |
| <b>H O 1 M 4/04 (2006.01)</b>  | H O 1 M 4/04 A |             |
|                                | H O 1 M 4/04 Z |             |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁)

|           |                            |          |                           |
|-----------|----------------------------|----------|---------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2015-30311 (P2015-30311) | (71) 出願人 | 000003207                 |
| (22) 出願日  | 平成27年2月19日 (2015.2.19)     |          | トヨタ自動車株式会社                |
|           |                            |          | 愛知県豊田市トヨタ町1番地             |
|           |                            | (71) 出願人 | 000179328                 |
|           |                            |          | リックス株式会社                  |
|           |                            |          | 福岡県福岡市博多区山王1丁目15番15号      |
|           |                            | (74) 代理人 | 100103894                 |
|           |                            |          | 弁理士 家入 健                  |
|           |                            | (72) 発明者 | 杉原 敦史                     |
|           |                            |          | 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 |
|           |                            | (72) 発明者 | 中島 雅夫                     |
|           |                            |          | 愛知県豊田市曙町3-16 リックス株式会社内    |

最終頁に続く

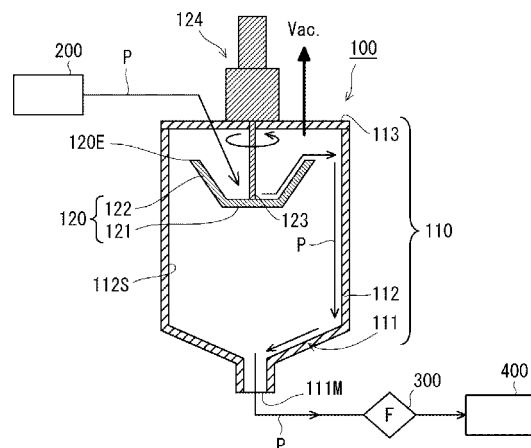
(54) 【発明の名称】 電極用ペーストの脱泡方法

(57) 【要約】

【課題】 固形分率が55質量%以上の電極用ペーストを効果的に脱泡することが可能な電極用ペーストの脱泡方法を提供すること。

【解決手段】 電極活物質を含む固形分と分散媒とを混練してなる電極用ペーストを減圧容器に導入し、前記電極用ペーストに剪断力を付与しつつ脱泡する、電極用ペーストの脱泡方法である。電極用ペーストにおける固形分の比率を55質量%以上とし、減圧容器内の圧力を-50kPa以上とする。気泡の残留及び電極用ペーストの乾燥の両方を抑制することができ、製品歩留まりが向上する。

【選択図】 図4



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

電極活物質を含む固形分と分散媒とを混練してなる電極用ペーストを減圧容器に導入し、前記電極用ペーストに剪断力を付与しつつ脱泡する、電極用ペーストの脱泡方法であって、

前記電極用ペーストにおける前記固形分の比率を 55 質量%以上とし、

前記減圧容器内の圧力を  $-50\text{ kPa}$  以上とする、

電極用ペーストの脱泡方法。

## 【請求項 2】

前記剪断力を付与しつつ、前記電極用ペーストを膜状にすることを特徴とする、

請求項 1 に記載の電極用ペーストの脱泡方法。

10

## 【請求項 3】

前記減圧容器内の圧力を  $-20\text{ kPa}$  以下とすることを特徴とする、

請求項 1 又は 2 に記載の電極用ペーストの脱泡方法。

## 【請求項 4】

前記減圧容器内に設けられた円盤状の回転体に前記電極用ペーストを供給することにより、前記剪断力を付与することを特徴とする、

請求項 1～3 のいずれか一項に記載の電極用ペーストの脱泡方法。

## 【請求項 5】

前記回転体から前記電極用ペーストを飛散させ、前記減圧容器の内壁面に衝突させることを特徴とする、

請求項 4 に記載の電極用ペーストの脱泡方法。

20

## 【請求項 6】

前記減圧容器から排出された前記電極用ペーストをフィルタにより濾過することを特徴とする、

請求項 1～5 のいずれか一項に記載の電極用ペーストの脱泡方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、電極用ペーストの脱泡方法に関するものである。

30

## 【背景技術】

## 【0002】

リチウムイオン二次電池は、リチウムイオンを吸蔵・放出する正極及び負極の間を、非水電解質中のリチウムイオンが移動することで充放電可能な非水電解質二次電池である。近年、大容量のリチウムイオン二次電池が、電気自動車（EV：Electric Vehicle）やプラグインハイブリッド自動車（PHV：Plug-in Hybrid Vehicle）にも搭載されるようになってきた。

## 【0003】

このようなリチウムイオン二次電池の正極及び負極は、いずれも集電体上に活物質層が形成された積層構造を有している。活物質層は、活物質、結着剤、増粘剤などの固形分と、分散媒（溶媒）とを含む正極用ペーストもしくは負極用ペースト（以下、「電極用ペースト」という）を集電体上に塗布・乾燥した後、プレス加工することにより形成される。

40

## 【0004】

通常、上記の電極用ペーストは、活物質、結着剤、増粘剤などの固形分を混合した後、得られた混合粉体と分散媒とを混練することにより製造される。ここで、混練後の電極用ペーストには通常気泡が含まれるため、これをそのまま集電体上に塗布すると、気泡部分には活物質等が塗工されず、いわゆる「透け不良」が発生する。そのため、混練工程後かつ塗工工程前に電極用ペースト中の気泡を除去する脱泡工程が実施される。

## 【0005】

他方、電極用ペーストでは、乾燥工程の所要時間を短くして生産性を向上するために、

50

分散媒の混合比を下げる高固形分率化が図られている。電極用ペーストの固形分率が高くなる程、粘度が増して、気泡が抜け難くなる。特に、電極用ペーストの固形分率が50質量%以上になると、脱泡が難しくなってくる。

#### 【0006】

特許文献1には、混練後の電極用ペーストを脱泡タンクに導入して膜状にしながら、当該脱泡タンク内を減圧することにより電極用ペースト中の気泡を除去する技術が開示されている。真空度を $-90\text{ kPa}$ 程度にすることにより、50質量%程度の高固形分率の電極用ペーストの脱泡を可能にしている。なお、本明細書では、真空度（減圧度）はゲージ圧でもって表記する。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0007】

【特許文献1】特開2014-017064号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0008】

発明者は、特許文献1に記載の電極用ペーストの脱泡方法において以下の課題を見出した。

電極用ペーストの固形分率をさらに高めて、55質量%以上にすると、真空度を $-90\text{ kPa}$ 程度にして脱泡処理した場合、減圧により電極用ペースト内に発生した気泡が残留し、塗工工程において大量の透け不良が発生する問題があった。また、さらに高真空にすれば、気泡は減るものの、固形分率が高いため、脱泡工程において電極用ペーストが乾燥し易く、塗工工程において筋不良が発生する問題があった。

#### 【0009】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、固形分率が55質量%以上の電極用ペーストを効果的に脱泡することが可能な電極用ペーストの脱泡方法を提供するものである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0010】

本発明に係る電極用ペーストの脱泡方法は、  
電極活物質を含む固形分と分散媒とを混練してなる電極用ペーストを減圧容器に導入し、前記電極用ペーストに剪断力を付与しつつ脱泡する、電極用ペーストの脱泡方法であって、

前記電極用ペーストにおける前記固形分の比率を55質量%以上とし、

前記減圧容器内の圧力を $-50\text{ kPa}$ 以上とするものである。

前記減圧容器内の圧力を $-50\text{ kPa}$ 以上とすることにより、気泡の残留及び電極用ペーストの乾燥の両方を抑制することができ、製品歩留まりが向上する。

#### 【0011】

前記剪断力を付与しつつ、前記電極用ペーストを膜状にすることが好ましい。このような構成により、脱泡をより促進することができる。

前記減圧容器内の圧力を $-20\text{ kPa}$ 以下とすることが好ましい。このような構成により、破泡による脱泡を促進することができる。

#### 【0012】

前記減圧容器内に設けられた円盤状の回転体に前記電極用ペーストを供給することにより、前記剪断力を付与することが好ましい。簡易な構成により、電極用ペーストに剪断力を付与することができる。

前記回転体から前記電極用ペーストを飛散させ、前記減圧容器の内壁面に衝突させることが好ましい。衝突時の破泡により、脱泡を促進することができる。

前記減圧容器から排出された前記電極用ペーストをフィルタにより濾過することが好ましい。このような構成により、残留した気泡を除去することができる。

10

20

30

40

50

## 【発明の効果】

## 【0013】

本発明によれば、固形分率が55質量%以上の電極用ペーストを効果的に脱泡することが可能な電極用ペーストの脱泡方法を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0014】

【図1】非水電解質二次電池の構成例を示す模式全体図である。

【図2】電極積層体の模式断面図である。

【図3】電極の模式断面図である。

【図4】本発明の第1の実施形態に係る電極用ペーストの脱泡方法を説明するための図であって、脱泡装置100とその前段及び後段の設備とを模式的に示す図である。

【図5】容器110の真空度と脱泡後のペースト中の泡数（泡総数及び $\phi 0.3\text{ mm}$ 以上の泡数）との関係を示すグラフである。

【図6】容器110の真空度と塗工工程後の良品率との関係を示すグラフである。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0015】

## &lt;第1の実施形態&gt;

以下、本発明を適用した具体的な実施形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。ただし、本発明が以下の実施形態に限定される訳ではない。また、説明を明確にするため、以下の記載及び図面は、適宜、簡略化されている。

## 【0016】

## &lt;非水電解質二次電池&gt;

まず、図1～図3を参照して、本発明の第1の実施形態に係る電極用ペーストの脱泡方法によって脱泡された電極用ペーストを用いて製造された非水電解質二次電池について説明する。本実施の形態では、非水電解質二次電池の一例としてリチウムイオン二次電池について説明する。図1は、非水電解質二次電池の構成例を示す模式全体図である。図2は、電極積層体の模式断面図である。図3は、電極の模式断面図である。

## 【0017】

図1に示す非水電解質二次電池1は、外装体（電池容器）11内に、電極積層体30と非水電解質（不図示）とが収容されたものである。図2に示すように、電極積層体30は、正極21と負極22とがこれらを絶縁するセパレータ31を介して積層されたものである。外装体11の外面には、外部接続用の2個の外部端子（プラス端子及びマイナス端子）12が設けられている。

## 【0018】

非水電解質としては公知のものが使用でき、液状、ゲル状もしくは固体状の非水電解質が使用できる。例えば、プロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボネート等の高誘電率カーボネート溶媒と、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジメチルカーボネート等の低粘度カーボネート溶媒との混合溶媒に、リチウム含有電解質を溶解した非水電解液が好ましく用いられる。

## 【0019】

混合溶媒としては例えば、エチレンカーボネート（EC）／ジメチルカーボネート（DMC）／エチルメチルカーボネート（EMC）、及びエチレンカーボネート（EC）／ジエチルカーボネート（DEC）等の混合溶媒が好ましく用いられる。リチウム含有電解質としては例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{Li}_2\text{SiF}_6$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}$ （ $k=1\sim 8$ の整数）、 $\text{LiPF}_n\{\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}\}_{(6-n)}$ （ $n=1\sim 5$ の整数、 $k=1\sim 8$ の整数）等のリチウム塩、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

## 【0020】

セパレータ31は、正極21と負極22とを電氣的に絶縁し、かつリチウムイオンが透過可能な膜であればよく、多孔質高分子フィルムが好ましく使用される。例えば、PP（

ポリプロピレン)製多孔質フィルム、PE(ポリエチレン)製多孔質フィルム、あるいは、PP(ポリプロピレン)-PE(ポリエチレン)の積層型多孔質フィルム等のポリオレフィン製多孔質フィルムが好ましく用いられる。

#### 【0021】

図3に示すように、電極20(正極21または負極22)は、集電体20A上に電極活物質層20Bが形成されたものである。電極活物質層20Bは、集電体20Aの片面または両面に設けられる。図3は、集電体20Aの片面に電極活物質層20Bを設けた例を示している。

#### 【0022】

正極活物質層は例えば、正極活物質と炭素粉末等の導電助剤とポリフッ化ビニリデン(PVDF)等の結着剤とN-メチル-2-ピロリドン(NMP)等の分散媒とを含む正極用ペーストをアルミニウム箔等の集電体上に塗布し、乾燥し、プレス加工して、形成される。正極活物質としては、例えば $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{O}_2$ 、及び $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ 等のリチウム含有複合酸化物等が挙げられる(式中、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ )。

#### 【0023】

負極活物質層は例えば、負極活物質と変性スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス(SBR)等の結着剤とカルボキシメチルセルロースNa塩(CMC)等の増粘剤と水等の分散媒とを含む負極用ペーストを銅箔等の集電体上に塗布し、乾燥し、プレス加工して、形成される。負極活物質としては、 $\text{Li}/\text{Li}+$ 基準で2.0V以下にリチウム吸蔵能力を持つものが好ましく用いられる。負極活物質としては、黒鉛等の炭素、金属リチウム、リチウム合金、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な遷移金属酸化物/遷移金属窒化物/遷移金属硫化物、及び、これらの組み合わせ等が挙げられる

#### 【0024】

<電極用ペーストの脱泡方法>

次に、図4を参照して、本発明の第1の実施形態に係る電極用ペーストの脱泡方法について説明する。図4は、本発明の第1の実施形態に係る電極用ペーストの脱泡方法を説明するための図であって、脱泡装置100とその前段及び後段の設備とを模式的に示す図である。図4中の脱泡装置100は模式縦断面図によって示されている。脱泡装置100とともに電極用ペーストの脱泡方法について説明する。

#### 【0025】

本実施形態に係る電極用ペーストの脱泡方法は、分散媒を除いた活物質、結着剤、増粘剤などの固形分の比率(固形分率)が55質量%以上である高固形分率の電極用ペーストに特に好適である。また、当該電極用ペーストの脱泡方法は、正極用もしくは負極用の電極用ペーストのいずれにも適用可能である。

#### 【0026】

図4に示すように、本実施形態の脱泡装置100は、容器110と、容器110の内部に設けられた回転体120とを有する。

容器110は密閉可能な減圧タンク(減圧容器)であり、真空ポンプを含む真空装置Vac.によって内部が減圧される。容器110は、漏斗状の下部111と筒状の側部112とからなるタンク本体と、タンク本体の上部開口部を閉口する蓋材113とを有する。蓋材113には、投入ノズル等のペースト投入部(不図示)が設けられており、そこから電極用ペーストPが容器110内に投入される。また、下部111には、電極用ペーストPの取出口111Mが設けられている。

#### 【0027】

回転体120は、少なくとも水平部121を有する。本実施形態では、回転体120は、水平部121と、この水平部121から外方斜め上方に延びる側部122とからなり、上方が開口した皿状回転体である。回転体120の形状は少なくとも水平部121を有していれば特に制限されず、水平部121のみからなる単なる円盤でもよい。

#### 【0028】

10

20

30

40

50

容器 110 の蓋材 113 上にモータ 124 が設けられ、このモータ 124 と回転体 120 の水平部 121 の中心とがモータ軸 123 を介して接続されている。回転体 120 は、モータ 124 の駆動によりモータ軸 123 を回転軸として回転する。容器 110 内において、回転体 120 は側部 112 の中心高さより上方（蓋材 113 に近い方）に設けられている。

#### 【0029】

図 4 において、脱泡装置 100 の前段に設けられた前段装置 200 は、例えば電極用ペースト P の混練装置または貯蔵装置等である。前段装置 200 から脱泡装置 100 に、配管等を介して電極用ペースト P が供給される。

#### 【0030】

電極用ペースト P の前段装置 200 から供給された電極用ペースト P は蓋材 113 を介して、容器 110 の内部に設けられた回転体 120 内に供給される。図 4 には、電極用ペースト P の前段装置 200 から脱泡装置 100 への供給、さらに回転体 120 内への投入の経路を、矢印で模式的に示してある。

#### 【0031】

電極用ペースト P は例えば、回転体 120 の水平部 121 の中心部付近に供給される。水平部 121 上に供給された電極用ペースト P には、回転体 120 の回転によって剪断力が加わり、低粘度化するとともに膜状になる。さらに、遠心作用により電極用ペースト P が側部 122 を登り、回転体 120 の最外周端 120E から飛散する。この飛散した電極用ペースト P は、容器 110 の側部 112 の内壁面 112S に対して衝突し、内壁面 112S に沿って流下し、取出口 111M に向かう。図 4 には、電極用ペースト P が脱泡装置 100 の内部に投入された後の経路についても、矢印で模式的に示してある。

#### 【0032】

脱泡装置 100 の取出口 111M から排出された電極用ペースト P は、図 4 に示すように、フィルタ 300 を介して、塗工装置 400 に供給されることが好ましい。脱泡工程後の電極用ペースト P 中には、少量の気泡あるいは各種異物が含まれている場合がある。フィルタ 300 を用いて脱泡工程後の電極用ペースト P を加圧濾過することにより、少量残った気泡あるいは各種異物を除去できる。フィルタ 300 としては、公知の濾過フィルタを用いることができる。塗工装置 400 は、電極用ペースト P を集電体上に塗工する塗工ダイ等である。

#### 【0033】

このように、本実施形態に係る電極用ペーストの脱泡方法では、回転体 120 の水平部 121 上に電極用ペースト P を供給し、回転体 120 の回転作用により剪断力を加えて低粘度化するとともに膜状にする。容器 110 内の減圧に加え、簡易な構成によって電極用ペースト P を低粘度化、膜状化することにより、電極用ペースト P の脱泡が促進される。さらに、電極用ペースト P を容器 110 の内壁面 112S に対して飛散させる。内壁面 112S への衝突作用により、減圧により電極用ペースト P 内で膨張した気泡を破裂（破泡）させる。以上のような原理により、高固形分率で高粘度の電極用ペースト P についても効果的に脱泡することができる。

#### 【0034】

本実施形態に係る電極用ペーストの脱泡方法では、電極用ペースト P の固形分率が 55 質量%以上であることを前提としている。電極用ペースト P は、正極用ペーストまたは負極用ペーストのいずれでもよい。電極用ペースト P の固形分率が 55 質量%以上であるため、塗工後の乾燥時間を短くすることができる。さらに、電極用ペースト P の固形分率は 65 質量%以下であることが好ましい。固形分率が 65 質量%を超えると、粘度上昇により塗工工程において筋不良が発生し易くなる。

#### 【0035】

本実施形態に係る電極用ペーストの脱泡方法では、容器 110 内の圧力を  $-50 \text{ kPa}$  以上の減圧とすることを一つの特徴としている。ここで、固形分率が 50 質量%程度の電極用ペースト P を脱泡する従来の脱泡方法では、容器 110 内の圧力は  $-90 \text{ kPa}$  程度

10

20

30

40

50

まで減圧する必要があった。また、容器 110 内の圧力は低い程すなわち真空度が高い程、脱泡が促進され好ましいと考えられてきた。

#### 【0036】

発明者らは、電極用ペーストの固形分率を 55 質量%以上にすると、真空度を  $-90 \text{ kPa}$  程度にして脱泡処理した場合、減圧によって電極用ペースト内に発生した気泡が抜け切らずに残留し、塗工工程において大量の透け不良が発生する問題を見出した。また、さらに高真空にすれば、気泡は減るものの、脱泡工程において電極用ペーストが乾燥し易く、塗工工程において筋不良が発生する問題を見出した。

#### 【0037】

発明者らは、従来の常識とは逆に、容器 110 内の圧力を従来よりも高くして、 $-50 \text{ kPa}$  以上とすることにより、気泡と乾燥の両方を抑制し、不良率を低減できる（良品率すなわち歩留まりを向上できる）ことを見出した。容器 110 内の圧力を  $-50 \text{ kPa}$  よりも低くすると、ペースト内に溶存していた溶媒由来の気体（溶存酸素など）が気泡となって出現し、当該気泡が抜け切れずに残留するため、脱泡処理後の気泡の数が急激に増加する。

#### 【0038】

また、本実施形態に係る電極用ペーストの脱泡方法では、従来よりも真空度が低くて（圧力が高くて）良いため、真空ポンプを小型化することができ、設備コストやランニングコストの面からも好ましい。さらに、容器 110 に多少リークがあっても到達容易な真空度であるため、所望の真空度に到達せずに生産ラインを停止させることを抑制でき、生産性に優れている。

容器 110 内の圧力は、大気圧より小さければよいが、電極用ペースト P 内での破泡による脱泡を促進するために、 $-20 \text{ kPa}$  以下とすることがより好ましい。塗工工程において透け不良の発生が抑制されるため、 $-40 \text{ kPa}$  以下とすることがさらに好ましい。

#### 【0039】

回転体 120 の最外周端 120E の切断速度は、 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  の範囲内とすることが好ましい。この切断速度が、回転体 120 の最外周端 120E に位置する電極用ペースト P に加わる。電極用ペースト P の粘度は、切断速度によって変化し、切断速度が大きい程、粘度は低下し、脱泡し易くなる。すなわち、切断速度が  $1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  未満では、粘度が十分に下がらず、脱泡が不十分になるとともに、内壁面 112S への衝突による破泡も不十分になる。一方、切断速度が  $1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  を超えると、電極用ペースト P が内壁面 112S へ衝突した際に発泡するようになり、塗工工程における透け不良がかえって増加する。なお、「任意形状の回転体の最外周端の切断速度」は、回転体の最外周端の最大径、回転体の最外周端の平面視形状、及び回転体の回転数から、公知方法にて求められる。

#### 【0040】

回転体 120 と容器 110 の内壁面 112S との離間距離は、回転体 120 内に供給された電極用ペースト P が容器 110 の内壁面 112S に安定的に衝突する範囲内で設計される。そのため、回転体 120 と容器 110 の内壁面 112S との離間距離は、 $200 \text{ mm}$  以下とすることが好ましい。

#### 【0041】

以上説明したように、本実施形態によれば、高固形分率の電極用ペースト P を効果的に脱泡することが可能な電極用ペースト P の脱泡方法を提供することができる。

#### 【0042】

##### <実験例>

以下に、第 1 の実施形態に係る電極用ペーストの脱泡方法の効果を検証するため、真空度を変化させて、泡数及び良品率を調査した実験例について説明する。

実験例では、負極用ペーストを使用した。

負極活物質として黒鉛、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース Na 塩（CMC）、結着剤溶液として変性スチレンーブタジエン共重合体ラテックス（SBR）、分散媒とし

10

20

30

40

50

て水を使用した。

#### 【0043】

固形分の材料配合比は、黒鉛／CMC／SBR＝98．6／0．7／0．7（固形分質量比）とした。

ペーストの固形分率は60質量％とした。

ペーストの温度は20℃とした。

剪断速度 $2.0\text{ s}^{-1}$ でのペーストの粘度は $14812.5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。

#### 【0044】

図4に示した構造の脱泡装置100を用いて、上記負極用ペーストの脱泡を実施した。

容器110としては真空タンクを用いた。真空タンクの内径は $300\text{ mm}\phi$ であった。

回転体120の水平部121に対する電極用ペーストの供給速度及び取出口111Mからの抜取速度はいずれも、 $1.4\text{ L}/\text{min}$ とした。

#### 【0045】

回転体120としては、水平部121と、この水平部121から外方斜め上方に延びる側部122とからなり、上方が開口した皿状回転体を用いた。回転体120の寸法は、下径 $150\text{ mm}\phi$ 、高さ $45\text{ mm}$ とした。水平部121及び側部122の板厚は $2\text{ mm}$ とした。水平部121に対する側部122の傾斜角は $60^\circ$ とした。

#### 【0046】

回転体120と容器110の内壁面112Sとの離間距離は $200\text{ mm}$ 以下であった。

回転体120の回転数は、 $1500\text{ rpm}$ とした。そのため、回転体120の最外周端120Eの剪断速度は、 $2.8\times 10^6\text{ s}^{-1}$ であった。

以上の諸条件の下、容器110の真空度を0、 $-20$ 、 $-40$ 、 $-50$ 、 $-60$ 、 $-80$ 、 $-95\text{ kPa}$ として変化させ、それぞれの条件で脱泡を実施した。

#### 【0047】

〔泡数の測定方法〕

取出口111Mより脱泡後のペーストと取り出し、 $10\text{ cc}$ を互いに離間して対向配置された一对のガラス板の間隙に挟んで光学カメラにより写真を撮影した。得られた写真について公知方法により画像解析を行うことで、 $10\text{ cc}$ 当たりの泡数を求めた。

泡数としては、泡総数及び直径 $0.3\text{ mm}$ 以上の泡の数を求めた。

#### 【0048】

〔良品判定〕

脱泡後のペーストをデプスフィルタ（樹脂フィルタ、平均開口径 $50\text{ }\mu\text{m}$ ）を用いて加圧濾過した。その後、濾過したペーストをダイコータにより集電体である帯状の銅箔に塗布し、乾燥炉内を通過させて乾燥させた。

筋不良については、ダイコータにより塗工可能か否かを目視により判断し、筋が無いものを良品と判断した。

透け不良については、ヒューテック社製の欠点検査機を用いて、銅箔の単位長さ当たりの不良個数を調査した。 $1\text{ m}$ 当たりの不良個数が所定の基準値以下のものを良品と判断した。

#### 【0049】

次に、実験結果について説明する。図5は、容器110の真空度と脱泡後のペースト中の泡数（泡総数及び直径 $0.3\text{ mm}$ 以上の泡数）との関係を示すグラフである。横軸が真空度、縦軸がペースト $10\text{ cc}$ 当たりの泡数である。参考までに、図5には脱泡前の泡数も示している。白抜き四角印が総泡数であり、黒四角印が直径 $0.3\text{ mm}$ 以上の泡数である。また、図6は、容器110の真空度と塗工工程後の良品率との関係を示すグラフである。横軸が真空度、縦軸が良品率（％）である。なお、図5、図6いずれにおいても、横軸は右へ行く程、真空度が高く（圧力が小さく）なるように記載されている。

#### 【0050】

図5に示すように、容器110の圧力を $-50\text{ kPa}$ 以上にするにより、泡総数及び直径 $0.3\text{ mm}$ 以上の泡数ともに少なくすることができた。そのため、図6に示すよう

10

20

30

40

50

に、容器 110 の圧力が  $-50 \text{ kPa}$  以上では、高い良品率を示した。特に、容器 110 の圧力が、 $-20 \text{ kPa} \sim -50 \text{ kPa}$  では良品率が 80 % を超え、 $-40 \text{ kPa} \sim -50 \text{ kPa}$  では良品率が 90 % を超えた。容器 110 の圧力が  $0 \text{ kPa}$  から  $-40 \text{ kPa}$  まで低下するにつれて泡数が減少する理由は、ペースト中に元々存在していた気泡が減圧により膨張し、破泡したためであると考えられる。

#### 【0051】

一方、図 5 に示すように、容器 110 の圧力を  $-50 \text{ kPa}$  より低くすると、泡数が増加し始め、これに伴い、図 6 に示すように、良品率が急激に低下した。具体的に、容器 110 の圧力が  $-50 \text{ kPa}$  では 90 % を超えていた良品率が、容器 110 の圧力が  $-60 \text{ kPa}$  では 40 % を下回った。なお、 $-60 \text{ kPa}$  以上の圧力では、筋不良は検出されず、気泡による透け不良のみが良品率に影響している。容器 110 の圧力が  $-50 \text{ kPa}$  から  $-80 \text{ kPa}$  まで低下するにつれて泡数が上昇する理由は、ペースト中に溶存していた溶媒由来の気体（溶存酸素など）が減圧により気泡として新たに出現し、抜け切らずに残留したためであると考えられる。

10

#### 【0052】

図 5、6 に示すように、容器 110 の圧力が  $-80 \text{ kPa}$  において、泡数は最多となり、良品率は最低となった。容器 110 の圧力を  $-95 \text{ kPa}$  まで下げると、泡数は減少し、良品率も 80 % 近くまで回復した。ここで、容器 110 の圧力が  $-95 \text{ kPa}$  では、ペーストの乾燥に伴う筋不良が検出された。すなわち、高固形分率化と高真空化によりペーストの乾燥が新たに問題となることが分かった。

20

#### 【0053】

以上の実験例に示すように、固形分率 55 % 以上である高固形分率の電極用ペーストを脱泡する際、従来よりも容器 110 内の真空度を下げ（圧力を上げ）、 $-50 \text{ kPa}$  以上とすることにより、電極用ペースト内に残留する気泡の数を抑制するとともに電極用ペーストの乾燥を抑制でき、製品歩留まりが向上した。なお、真空度  $-40 \text{ kPa}$  のサンプルについては、フィルタ濾過を行うことで、気泡を完全に除去できることを確認した。

#### 【0054】

本発明は上記実施形態及び実験例に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、適宜設計変更が可能である。

例えば、本発明は、非水電解質二次電池に限らず、固形分率が 55 % 以上であれば任意用途の電極用ペーストの製造に適用可能である。

30

また、剪断力の付与は、回転によるものに限らず、例えば、ヘラなどを用いて電極用ペーストを薄く引き伸ばすことにより付与することもできる。

#### 【符号の説明】

#### 【0055】

- 1 非水電解質二次電池
- 11 外装体
- 20 電極
- 20A 集電体
- 20B 電極活物質層
- 21 正極
- 22 負極
- 30 電極積層体
- 31 セパレータ
- 100 脱泡装置
- 110 容器
- 111 下部
- 111M 取出口
- 112 側部
- 112S 内壁面

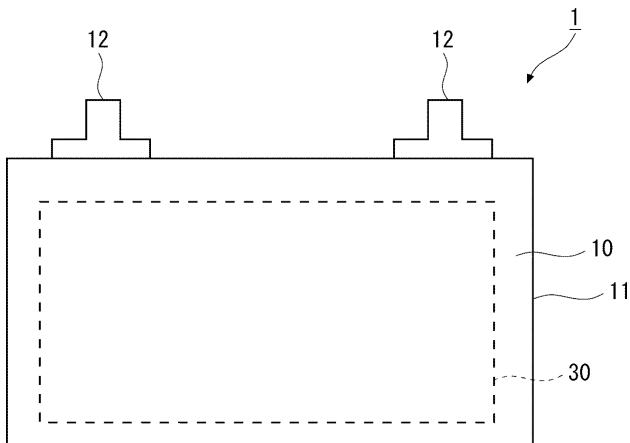
40

50

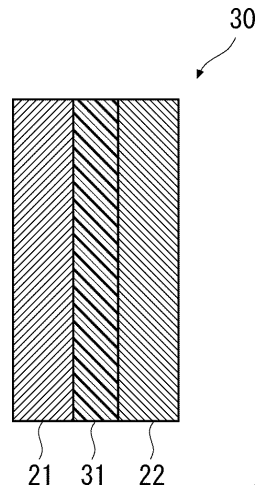
1 1 3 蓋材  
1 2 0 回転体  
1 2 0 E 回転体の最外周端  
1 2 1 水平部  
1 2 2 側部  
1 2 3 モータ軸  
1 2 4 モータ  
3 0 0 フィルタ  
4 0 0 塗工装置  
P 電極用ペースト  
V a c . 真空装置

10

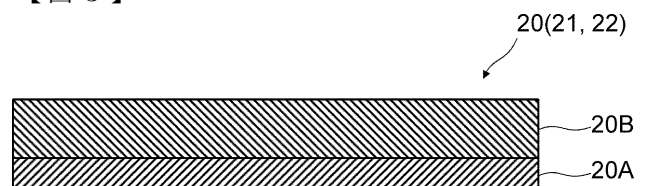
【図 1】



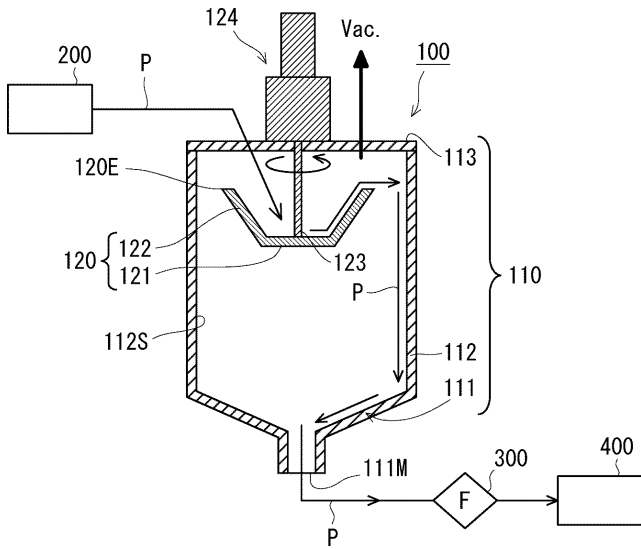
【図 2】



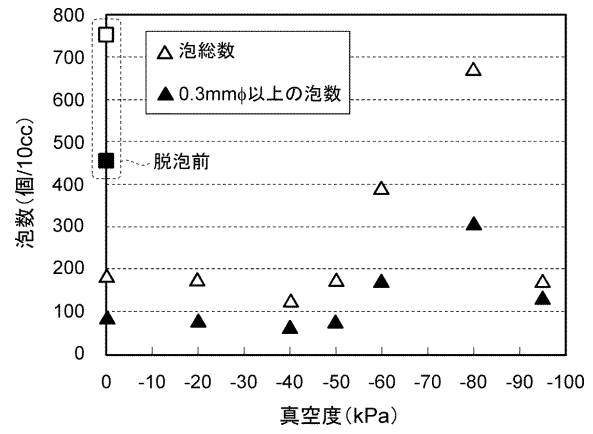
【図 3】



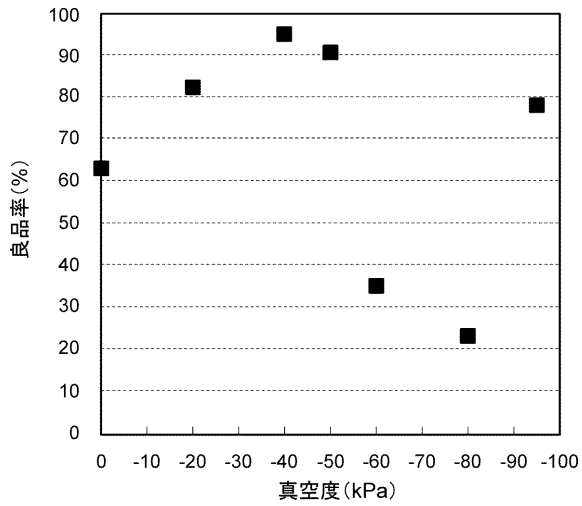
【図 4】



【図 5】



【図 6】



---

フロントページの続き

(72)発明者 下園 雄二

愛知県豊田市曙町 3-1-6 リックス株式会社内

(72)発明者 後藤 英史

愛知県豊田市曙町 3-1-6 リックス株式会社内

Fターム(参考) 5H050 AA19 BA00 BA15 BA16 BA17 CA08 CA09 CB01 CB02 CB03  
CB05 CB07 CB08 CB11 CB12 DA18 GA10 GA27 HA01 HA15